

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

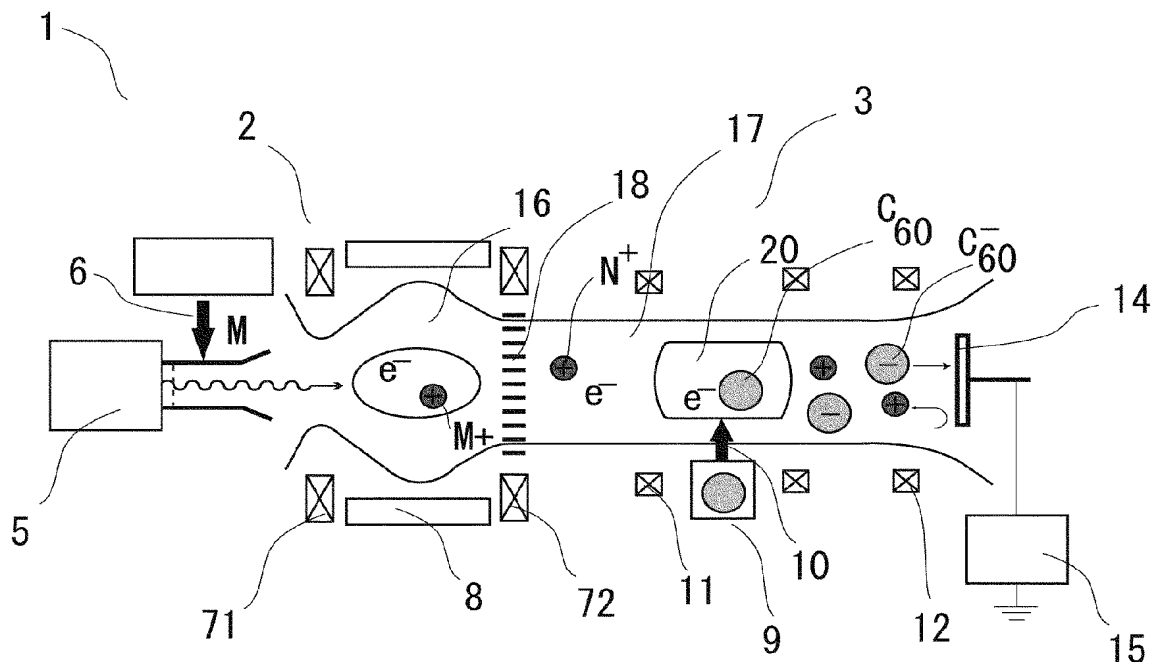
(10) 国際公開番号  
WO 2005/054127 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/02 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笠間 泰彦 (KASAMA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒9818007 宮城県仙台市泉区虹の丘 4 丁目 1 1 番地の 1 2 Miyagi (JP). 表研次 (OMOTE, Kenji) [JP/JP]; 〒9813222 宮城県仙台市泉区住吉台東 5 丁目 1 3-1 8 Miyagi (JP). 横尾邦義 (YOKOH, Kuniyoshi) [JP/JP]; 〒9820801 宮城県仙台市太白区八木山本町二丁目 2 3-6 Miyagi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018057
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 3 日 (03.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-404540 2003 年 12 月 3 日 (03.12.2003) JP
- (74) 代理人: 福森 久夫 (FUKUMORI, Hisao); 〒1020074 東京都千代田区九段南 4-5-1 1 富士ビル 2 F Tokyo (JP).
- (51) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社イデアルスター (IDEAL STAR INC.) [JP/JP]; 〒9893204 宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目 6 番地の 3 Miyagi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[ 続葉有 ]

(54) Title: DERIVATIVE FULLERENE PRODUCING APPARATUS AND METHOD

(54) 発明の名称: 誘導フラーレンの製造装置及び製造方法



(57) **Abstract:** An apparatus for producing a derivative fullerene at high yield by realizing high-efficiency heating of electrons in a plasma. A high electron temperature plasma can be produced using plasma producing means comprising a microwave generator, a mirror-field producing coil, and a four-phase control helical antenna. As a result, the efficiency of producing ions of derivation subject is heightened to improve the yield of producing derivative fullerenes.

[ 続葉有 ]

WO 2005/054127 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: プラズマ中電子の高効率加熱を実現し得て、誘導フラーレンの収率向上が可能な誘導フラーレンの製造装置を提供する。 マイクロ波発信器と、ミラー磁場形成コイルと、4位相制御ヘリカルアンテナとを備えたプラズマ生成手段により高電子温度プラズマを生成できるので、誘導対象イオンの生成効率が向上し、誘導フラーレンの収率が向上する。

## 明 細 書

### 誘導フラーレンの製造装置及び製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、誘導対象原子を含むガスを真空容器内に導入し、該真空容器内において誘導対象原子のプラズマ流を形成し、該プラズマ流にフラーレンを導入して誘導フラーレンを堆積させる誘導フラーレンの製造装置に関するものである。

#### 背景技術

- [0002] 特許文献1:WO 2004/060799
- [0003] 誘導フラーレンの一種である原子内包フラーレンの製造技術としては、特許文献1に示す技術が提案されている。
- [0004] この技術は、真空容器内において、高周波誘導方式のプラズマ源を用い内包対象原子をプラズマ化し、内包対象原子のプラズマ流に、フラーレンを噴射し、プラズマ流の下流に配置した電位体に内包フラーレンを堆積させることにより原子内包フラーレンを製造する技術である。

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

- [0005] ところで、上記の如く構成された原子内包フラーレンの製造装置により、例えば、窒素を内包対象原子とする内包フラーレンを製造すると、内包フラーレンの収率が極めて低いという問題があった。
- [0006] 内包対象原子である窒素分子 $N_2$ を一旦単原子化するための解離エネルギー( $N_2 \rightarrow N$ )に約9.8eVを必要とし、さらにその窒素原子をイオン化するためのイオン化エネルギー( $N \rightarrow N^+$ )に約14.5eVを必要とする。そのため、窒素分子にエネルギーを与えるプラズマ中の電子温度として少なくとも15eV程度のエネルギーが必要であった。しかし、上述した構成では窒素分子をイオン化するために必要な15eVを実際に確保することが困難だった。
- [0007] 本発明は、上記問題を解決するため、プラズマ中電子の高効率加熱を実現し得て、生成収率を向上させることができる誘導フラーレンの製造装置及び製造方法を提

供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明(1)は、誘導対象原子Mを含むガスから一価の正イオン $M^+$ を生成するための高電子温度プラズマ生成手段と、前記高電子温度プラズマ生成手段の下流に設けられて、プラズマ中の電子エネルギーを制御するための電子エネルギー制御手段と、 $M^+$ 及び電子を含むプラズマ中にフラーレンを導入しフラーレンイオンを生成するフラーレン導入手段と、前記プラズマにおけるフラーレンイオンと $M^+$ との反応により生成した誘導フラーレンを堆積する堆積基板とを備えた誘導フラーレンの製造装置である。
- [0009] 本発明(2)は、誘導対象原子Mを含むガスから一価の正イオン $M^+$ を生成するための高電子温度プラズマ生成手段と、フラーレンを導入するフラーレン導入手段と、 $M^+$ を含むプラズマを照射し、同時に前記フラーレン導入手段からフラーレンを噴射することにより、 $M^+$ とフラーレンの反応により誘導フラーレンを生成、堆積する堆積基板とを備えた誘導フラーレンの製造装置である。
- [0010] 本発明(3)は、前記高電子温度プラズマ生成手段の下流に設けられて、プラズマ中の電子エネルギーを制御するための電子エネルギー制御手段を備えた請求項2記載の誘導フラーレンの製造装置である。
- [0011] 本発明(4)は、前記高電子温度プラズマ生成手段が、前記ガスの導入手段と、前記ガスを励起し前記正イオンを生成するマイクロ波発信器と、生成された正イオンの分散を抑制するためのミラー磁場を形成する一対のコイルと、該一対のコイル間に配置された4位相制御ヘリカルアンテナとを備えていることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(3)の誘導フラーレンの製造装置である。
- [0012] 本発明(5)は、前記高電子温度プラズマ生成手段における電子エネルギーが15～50eVであることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(4)の誘導フラーレンの製造装置である。
- [0013] 本発明(6)は、前記電子エネルギー制御手段が、前記高電子温度プラズマ生成手段の下流側に配置された制御電極であることを特徴とする前記発明(1)又は前記発明(3)乃至前記発明(5)の誘導フラーレンの製造装置である。

- [0014] 本発明(7)は、前記制御された電子エネルギーが1〜10eVであることを特徴とする前記発明(1)又は前記発明(3)乃至前記発明(6)の誘導フラーレンの製造装置である。
- [0015] 本発明(8)は、前記発明(1)乃至前記発明(7)の誘導フラーレンの製造装置による誘導フラーレンの製造方法である。
- [0016] 本発明(9)は、前記誘導対象原子が、窒素、水素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、又は、ボロンであることを特徴とする前記発明(8)の誘導フラーレンの製造方法である。
- [0017] 本発明(10)は、前記誘導フラーレンが、内包フラーレン又はヘテロフラーレンであることを特徴とする前記発明(8)又は前記発明(9)の誘導フラーレンの製造方法である。
- [0018] 本発明(11)は、前記誘導フラーレンが、 $N@C_{60}$ 、 $C_{59}N$ 又は $C_{58}BN$ であることを特徴とする前記発明(8)の誘導フラーレンの製造方法である。

### 発明の効果

- [0019] (1)請求項1及び8に係る本発明の誘導フラーレンの製造装置及び製造方法によれば、高温度電子により誘導対象イオンを励起するので、一価の窒素などの誘導対象イオンからなる高密度プラズマを効率的に生成でき、誘導フラーレンの収率を向上できる。

(2)請求項1及び6乃至8に係る本発明の誘導フラーレンの製造装置及び製造方法によれば、高電子温度プラズマ生成手段の下流に設けた電子エネルギー制御手段により電子温度を制御した低電子温度プラズマを生成し、該低電子温度プラズマ中にフラーレン蒸気を導入するので、フラーレン正イオンの生成を抑制し、フラーレン負イオンを効率的に生成できる。

(3)請求項2及び8に係る本発明の誘導フラーレンの製造装置及び製造方法によれば、堆積基板に対し、誘導対象イオンからなる高密度プラズマを照射し、同時にフラーレン蒸気を噴射することにより、誘導フラーレンの収率をさらに向上することができる。

(4)請求項3及び6乃至8に係る本発明の誘導フラーレンの製造装置及び製造方法によれば、堆積基板に対し誘導対象イオンからなる高密度プラズマを照射し、同時

にフラーレン蒸気を噴射して誘導フラーレンを生成する際に、制御電極により誘導対象イオンを堆積基板に向かう方向に加速制御できるので、プロセスの制御性が向上する。

(5)請求項4、5及び8に係る本発明の誘導フラーレンの製造装置及び製造方法によれば、誘導対象原子を含むガスを効率よく励起し、かつ、ミラー磁場により励起したイオンと電子からなるプラズマを限られた空間内に閉じ込めることができるため、高温高密度の電子を含むプラズマを生成することができる。

(6)請求項9乃至11に係る本発明の誘導フラーレンの製造方法によれば、特異な物性を持ち、エレクトロニクス、医療などの分野での応用が期待される工業材料の効率的な生成が可能になる。

#### 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の誘導フラーレンの製造装置の概念図である。  
[図2]本発明の誘導フラーレンの製造装置の断面図である。  
[図3](a)及び(b)は、本発明の誘導フラーレンの製造装置の断面図である。  
[図4]フラーレンの電子付着断面積と電子エネルギーとの関係を示すグラフ図である。  
。  
[図5]アルゴンガスを使用した場合の仕様一覧の図表である。  
[図6]堆積膜の質量分析データである。  
[図7]堆積膜の質量分析による強度比 $I(722)/I(720)$ のデータである。

#### 符号の説明

- [0021] 21、41 製造装置  
2、22、42 高電子温度プラズマ生成室  
3、23、43 誘導フラーレン生成室  
4、24、44 真空ポンプ  
5、25、45 マイクロ波発信器  
6、26、46 ガス導入管  
71、72、271、272、471、472 電磁コイル  
8、28、48 PMHアンテナ

9、29、49 フラーレン昇華オーブン  
10、30、50 フラーレン導入管  
11、12、31、32、51、52 電磁コイル  
13、33、53 誘導フラーレン膜  
14、34、54 堆積基板  
15、35、55 基板バイアス電源  
16、35、56 高電子温度プラズマ  
17、57 低電子温度プラズマ  
18、58 制御電極  
19、59 電子温度制御電源  
20 筒

発明を実施するための最良の形態

[0022] (用語の説明)

以下、本発明に係る各用語の意義について明らかにすると共に、本発明の最良形態について説明する。

[0023] 「フラーレン」とは、化学式が $C_n$  ( $n = 60, 70, 76, 78, 80, 82 \dots$ )で示される籠状の分子構造を持つ炭素クラスター物質である。

「誘導フラーレン」とは、内包フラーレン、ヘテロフラーレンなどのフラーレンの誘導体のことである。

「内包フラーレン」とは、籠状のフラーレン分子の中空部に原子が内包されているフラーレンのことである。

「ヘテロフラーレン」とは、フラーレン分子を構成する一つ又は複数の炭素原子を炭素以外の原子で置き換えたフラーレンのことである。

[0024] 本発明に係る誘導フラーレンの製造方法として、「フラーレンプラズマ反応方式」と「フラーレン蒸気噴射方式」がある。

「フラーレンプラズマ反応方式」は、プラズマ生成室で生成した誘導対象原子からなる正イオンと電子を含むプラズマ流中に、フラーレン蒸気を導入し、フラーレン分子に電子を付着させてフラーレンの負イオンを生成し、該誘導対象イオンとフラーレンイオ

ンの反応により誘導フラーレンを生成し、プラズマ流の下流に配置した堆積基板上に誘導フラーレンを堆積する方式である。

「フラーレン蒸気噴射方式」は、プラズマ生成室で生成した誘導対象イオンを含むプラズマ流をプラズマ流の下流に配置した堆積基板に照射し、同時に、フラーレンオープンからフラーレン蒸気を堆積基板に向けて噴射することにより、誘導対象イオンとフラーレン分子又はフラーレンイオンの反応により堆積基板上に誘導フラーレンを生成する方式である。

[0025] (フラーレンプラズマ反応方式)

図1は本発明のフラーレンプラズマ反応方式による誘導フラーレンの製造装置の概念図であり、図2は本発明のフラーレンプラズマ反応方式による誘導フラーレンの製造装置の断面図である。図1、図2において、誘導フラーレンの製造装置1は、内包対象原子を有するガスM(例えば、水素又は窒素)を導入するガス導入口6と、ガスMの元素をM<sup>+</sup>にするための高電子温度プラズマ生成室2と、高電子温度プラズマ生成室2の下流に設けられた高電子温度プラズマの電子エネルギーを1〜10eVにする電子エネルギー制御手段としての制御電極18と、低電子温度プラズマ17中へフラーレンを導入するフラーレン導入手段と生成された誘導フラーレンを堆積する堆積基板14を有した誘導フラーレン生成室3とを備えている。

[0026] (高電子温度プラズマの生成)

高電子温度プラズマ生成室2は、絶縁性材料(例えば、石英)から構成されている。また、高電子温度プラズマ生成室2は、ガス導入口6よりもプラズマ流の上流側に設けられたマイクロ波発信器5と、高電子温度プラズマ生成室2の外周に位置して生成したイオンM<sup>+</sup>の分散を抑制するためのミラー磁場を形成する一対のコイル71、72と、このコイル71、72の間に巻回された4位相制御ヘリカルアンテナ8とを備えている。

[0027] マイクロ波発信器5から発信されるマイクロ波の発振周波数は、ガスMを窒素とした場合、2.45GHz周辺が好ましい。また、ミラー磁場のミラー比(R<sub>m</sub>)は、1.2〜3.0が好ましい。

[0028] コイル71、72は、例えば、高電子温度プラズマ生成室2を取り巻くように円形とされたものを互いに離間状態で配置し、同方向に電流を流す。各コイル71、72の近傍で



は強い磁場が形成され、各コイル71、72の間では弱い磁場が形成される。強い磁場のところでイオンや電子の跳ね返えりが起きるので、一時的に閉じ込められたプラズマが形成される。なお、このミラー磁場を形成するものとしては、上述した円形のコイル71、72のほか、一つのコイルで硬式ボールの縫い目状としたものなども使用可能であり、特に円形に限定されるものではない。

[0029] 4位相制御ヘリカルアンテナ(PMHアンテナ)8は、複数のコイルエレメントの位相を変えて高周波電力(13.56MHz、MAX2kW)を供給するもので、各コイルエレメント間にはより大きな電界差が生じることになる。従って、高電子温度プラズマ生成室2内において発生するプラズマはその全域においてより高密度なものになり、これによりイオンやラジカルなどの生成物の生成効率が一層向上して、誘導フラーレン生成室3内に昇華されたフラーレンに付着する電子の数を多くすることができる。

[0030] 高電子温度プラズマの生成条件を、例えば、Arガスを励起してプラズマを発生する場合について、図5に記載した。

[0031] 本発明に係る構成により、高電子温度プラズマ生成室2の内部では、電子温度が15〜50eVの範囲の高電子温度プラズマを容易に生成することができる。そのため中性の窒素分子から、一価の窒素イオンを効率的に生成することが可能である。

[0032] (プラズマの輸送)

誘導フラーレン生成室3には、電磁コイル11が設けてある。生成したプラズマは電磁コイル11により形成された均一磁場( $B=2\sim 7\text{kG}$ )に沿って誘導フラーレン生成室3内の軸方向に閉じ込められる。この磁界のためプラズマが閉じ込められて、高電子温度プラズマ生成室2から流れ出す高密度のプラズマ流が得られる。なお、電磁コイル11は、図2に示すように、その下流側で磁場を異ならせた電磁コイル12を配置しても良い。また、誘導フラーレン生成室3には、フラーレン導入手段としてのフラーレン昇華オープン9が設けられている。

[0033] (電子温度制御、フラーレンイオンの生成)

高電子温度プラズマ生成室2の下流に設けられた制御電極18により10eV以下(好ましくは、5eV以下)の低電子温度プラズマ17を容易に生成することが可能となる。なお、制御電極18の電位は可変としてもよい。

[0034] 例えば、制御電極18に負の電圧を印加することにより、電子エネルギーを低減することができる。電子エネルギーを10eV以下とすることにより、低電子温度プラズマ17中の電子はフラレンに容易に付着する。従って、マイナスのフラレンイオンを高濃度に得ることができる。なお、制御の困難性の観点から下限としては1eVが好ましい。図4は、このような電子付着断面積と電子エネルギーとの関係を示すグラフである。

電子エネルギーが20eVを超える電子がフラレン分子に衝突すると、フラレン中の電子をたたき出してしまい、フラレンの正イオンが生成する。フラレンの正イオンは、誘導対象原子の正イオンと反応しにくいいため、誘導フラレンの生成のためには、フラレンの正イオンの量は少ないほうが好ましい。電子エネルギーを10eV以下とすることにより、フラレンの正イオンの生成を抑制することができる。

[0035] (堆積基板)

さらに、誘導フラレン生成室3におけるプラズマ流の下流終端部寄りには、イオン速度制御手段としての電位体からなる堆積基板14が設けられている。この堆積基板14には、正のバイアス電圧を印加することが好ましい。正のバイアス電圧を印加すると、フラレンの負イオンと誘導対象原子の正イオンとの相対速度が小さくなる。この相対速度を小さくすることにより、両イオンの間にはクーロン相互作用が強く働き誘導対象原子はフラレンの内部に入る、または、フラレンの炭素原子と置き換わる。また、誘導フラレン生成室3内にプラズマ特性測定用のプローブ(図示せず)を設けておき、フラレンイオンと誘導対象イオンとの速度を算出しながら誘導フラレンの生成を図ることが好ましい。相対速度が小さくなるように堆積基板14に印加する電圧を制御することが好ましい。

[0036] 堆積基板に印加するバイアス電圧としては、例えば、誘導フラレンとしてN@C<sub>60</sub>を生成する場合には、0V以上、40V以下の電圧を印加するのが好ましい。

[0037] 堆積基板の径や、プラズマ流の径は、製造装置の大きさや、製造する誘導フラレンの種類に応じて適宜の大きさに設定することができる。プラズマ流の径については、電磁コイル11、12の磁界強度を変えることによっても調整することができる。

[0038] (冷却手段)

なお、誘導フラーレン生成室3の外周には冷却手段(図示せず)を設けてある。冷却手段により誘導フラーレン生成室3の内壁は冷却され、誘導フラーレン生成室3の内壁において中性ガス分子をトラップするようにしてある。中性ガス分子を内壁にトラップすることにより不純物を含まないプラズマが生成可能となり、堆積基板14上に純度の高い誘導フラーレンを得ることが可能となる。誘導フラーレン生成室3の内壁温度としては、室温以下とすることが好ましく、0℃以下とすることがより好ましい。かかる温度とすることにより中性分子のトラップが行われやすくなり、より高純度の誘導フラーレンを高い収率で得ることが可能となる。

[0039] (再昇華円筒)

低電子温度プラズマ17の途中にプラズマ流を覆うように、銅製の筒20が設けてある。この筒20にはフラーレン導入管10が設けてあり、この導入管10からフラーレンをプラズマ流中に導入する。その際、筒20はフラーレンが再昇華可能な温度に加熱しておくことが好ましく、具体的には、400〜650℃とするのが好ましい。筒20に導入された後にプラズマ中でイオン化されずに筒の内面に付着したフラーレンは再昇華される。

[0040] 筒20の内半径としては、プラズマ流の半径をRとすると、 $R+5\text{mm}$ 以上とすることが好ましい。

筒20の内半径が $R+5\text{mm}$ 未満の場合には、プラズマ流と筒20との相互作用が大きくなり、プラズマ保持が低下して誘導フラーレンの収率が減少してしまう。

また、筒20の内半径が大きすぎる場合には、装置が大型になる、筒20によるプラズマの閉じ込め効果が小さくなるなどの問題がある。従って、筒20の内半径は、好ましくは、 $R+5\text{cm}$ 以下とする。筒20の内半径が $R+5\text{cm}$ 以下であれば、プラズマの閉じ込め効果が得られる。また、筒20の内半径は、より好ましくは、 $R+2\text{cm}$ 以下とする。 $R+2\text{cm}$ 以下とすることにより、プラズマの密度を十分高くすることができ、誘導フラーレンの形成に必要な、粒子間の反応が高い確率で起きる。

[0041] フラーレンの導入速度は、フラーレン昇華用オープン9の温度上昇率により制御すればよい。温度上昇率としては、100℃/分以上が好ましい。上限としては、突沸が生じない温度上昇率である。

## [0042] (真空容器)

本発明に係る誘導フラーレンの生成は、真空容器の中で行う。高電子温度プラズマ生成室2及び誘導フラーレン生成室3は、連通しており、真空ポンプ4により真空に排気可能となっている。

[0043] 真空容器内の初期真空度は $10^{-3}$ Pa以下が好ましい。 $10^{-6}$ Pa以下がより好ましい。

[0044] なお、真空容器乃至筒20の表面にクロム酸化物からなる不動態膜(鉄酸化物を実質的に含まない不動態膜)を形成しておくことが好ましい。その他に、酸素、あるいは水分の付着が少なく、また、付着しても脱離が容易な膜を形成することが好ましい。また、導入するガス中における不純物(特に、水分、酸素)の濃度を10ppb以下とすることが好ましい。より好ましくは1ppb以下、さらに好ましくは100ppt以下である。

## [0045] (フラーレン蒸気噴射方式)

フラーレン蒸気噴射方式の誘導フラーレンの製造装置は、フラーレンプラズマ反応方式による製造装置と異なり、フラーレン蒸気を堆積基板に直接噴射する。同時に、誘導対象イオンを含むプラズマを堆積基板に照射する。誘導フラーレンは、クーロン引力を用いずに、フラーレンに誘導対象イオンが衝突することで生成される。誘導対象イオンの衝突エネルギーは、堆積基板に負のバイアス電圧を印加することで制御することができ、制御性が高い。また、フラーレン蒸気噴射方式は、フラーレンプラズマ反応方式に比べ誘導対象イオンとフラーレンの衝突確率を高くすることができる。

## [0046] (フラーレン蒸気噴射方式の第一具体例)

フラーレン蒸気噴射方式の製造装置における、高電子温度プラズマの生成、プラズマの輸送、冷却手段、真空室については、フラーレンプラズマ反応方式の製造装置と同様であり、すでに詳細に説明してあるので、その説明を省略する。

図3(a)は、本発明のフラーレン蒸気噴射方式による誘導フラーレンの製造装置の第一具体例の断面図である。図3(a)において、誘導フラーレンの製造装置21は、内包対象原子を有するガスMを導入するガス導入口26と、ガスMの元素をM<sup>+</sup>にするための高電子温度プラズマ生成室22と、プラズマ生成室22で生成した高電子温度プラズマ35とフラーレン昇華オープン29で昇華させたフラーレン蒸気とを堆積基板34上に導入し、堆積基板34上で誘導フラーレンを生成する誘導フラーレン生成室23とを

備えている。

堆積基板34上で、フラーレンガス導入管30から噴射されたフラーレン分子又はフラーレンイオンにプラズマ35中の誘導対象イオンが衝突することで誘導フラーレンが生成する。誘導対象イオンの衝突エネルギーを、堆積基板に印加した負のバイアス電圧により制御することができる。フラーレンの負イオンを生成する必要がないため、プラズマ中の電子温度を制御する電極は必ずしも必要ではない。

[0047] (フラーレン蒸気噴射方式の第二具体例)

図3(b)は、本発明のフラーレン蒸気噴射方式による誘導フラーレンの製造装置の第二具体例の断面図である。図3(b)において、誘導フラーレンの製造装置41は、内包対象原子を有するガスMを導入するガス導入口46と、ガスMの元素をM<sup>+</sup>にするための高電子温度プラズマ生成室42と、高電子温度プラズマ生成室42の下流に設けられた高電子温度プラズマの電子エネルギーを1〜10eVにする電子エネルギー制御手段としての制御電極58と、高電子温度プラズマ生成室42から流入する低電子温度プラズマ57と、フラーレン昇華オープン49で昇華させたフラーレン蒸気とを堆積基板54上に導入し、堆積基板54上で誘導フラーレンを生成する誘導フラーレン生成室43を備えている。

第二具体例に係る誘導フラーレンの製造装置では、制御電極58に負のバイアス電圧を印加することにより、誘導対象イオンを堆積基板54の方向に加速し、電子を減速することができる。プラズマ中の誘導対象イオンと電子のエネルギーを、誘導フラーレンの生成に適した状態に制御することができる。堆積基板に印加するバイアス電圧だけでなく、制御電極に印加する電圧によっても、誘導フラーレンの生成工程を制御できるので、プロセスの制御性がさらに向上する。

[0048] (誘導対象原子)

上記実施の形態では、ガスMとして窒素を主として説明したが、本発明に係る誘導フラーレンの製造装置及び製造方法は、ガスMとして水素、アルゴン、ヘリウム、又は、ネオンを用い、それぞれの元素を誘導対象原子とする場合についても適用できる。また、BF<sub>3</sub>などのボロンを含むガス或いはボロンを含むガスと窒素の混合ガスを用い、ボロン又はボロンと窒素を誘導対象原子とする誘導フラーレンの製造を行う場合にも

、本発明に係る誘導フラーレンの製造装置及び製造方法を適用することが可能である。

- [0049] 本発明に係る誘導フラーレンの製造装置及び製造方法は、原料となるガス分子を高温の電子で励起できることに特徴があり、イオン生成に高いエネルギーが必要な誘導対象原子例えば、窒素を誘導対象原子とする誘導フラーレンを製造する場合に特に大きな効果が得られる。窒素誘導フラーレンは、例えば、内包フラーレン $N@C_{60}$ が量子コンピュータの材料として、また、 $C_{59}N$ や $C_{58}BN$ が超伝導材料、超高硬度材料としての応用が期待されている。

(実施例)

- [0050] 製造例

(窒素誘導ヘテロフラーレン製造例)

フラーレンを構成する1個の炭素原子をNで置換したヘテロフラーレン $C_{59}N$ の製造には、円筒形状のステンレス製容器の周囲に電磁コイルを配置した、図3(b)に示す構造の製造装置を用いた。

高電子温度プラズマ生成室42と誘導フラーレン生成室43を連通する真空容器を真空度 $1.0 \times 10^{-4}$ Paまで排気し、電磁コイルにより、磁場強度0.13Tの磁界を発生させた。ガス導入口46から窒素ガスを流量10sccmで高電子温度プラズマ生成室42に導入し、発振周波数2.45GHz、パワー800Wの $\mu$ 波で窒素原子を励起し、ミラー磁場のミラー比を2.4として、電子温度15eVの窒素プラズマを発生させた。発生した窒素プラズマに対し、制御電極58にバイアス電圧-20Vを印加することにより、電子温度を2eVまで低下させた。誘導フラーレン生成室43内に低電子温度プラズマ57を導入し、堆積基板54にプラズマ57を照射した。同時に、フラーレン昇華オープン49において580°Cに加熱して昇華させたフラーレン $C_{60}$ からなる蒸気を堆積基板54に噴射した。堆積基板54には、-30Vのバイアス電圧を印加し、堆積基板表面にヘテロフラーレン $C_{59}N$ を含む薄膜を堆積した。2時間の堆積を行い、厚さ3 $\mu$ mの薄膜が堆積した。

- [0051] (堆積膜の質量分析)

図6は、上記ヘテロフラーレンの製造例で生成した堆積膜の質量分析データである。 $C_{60}$ に対応する質量数720のピークと、 $C_{59}N$ に対応する質量数722のピークが観測さ

れた。それぞれのピークの強度比 $I(722)/I(720)$ を計算すると、 $V_G = -20V$ 、 $V_B = -30V$ の条件では、強度比が約5であることがわかる。

- [0052] 図7は、 $V_B$ を $-30V$ 一定にして、 $V_G$ を $-100V$ から $+20V$ まで変化させて生成した堆積膜の質量分析による強度比 $I(722)/I(720)$ をプロットしたものである。 $V_G = -20V$ で $C/N$ <sup>59</sup>の生成効率が最大になることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

- [0053] 以上のように、本発明に係る誘導フラーレンの製造装置及び製造方法は、エレクトロニクス、医療などの分野で応用が期待される誘導フラーレンの生産効率の向上に有用であり、特に、イオンの生成に高いエネルギーを必要とする原子を誘導する誘導フラーレンの生産に有用である。

### 請求の範囲

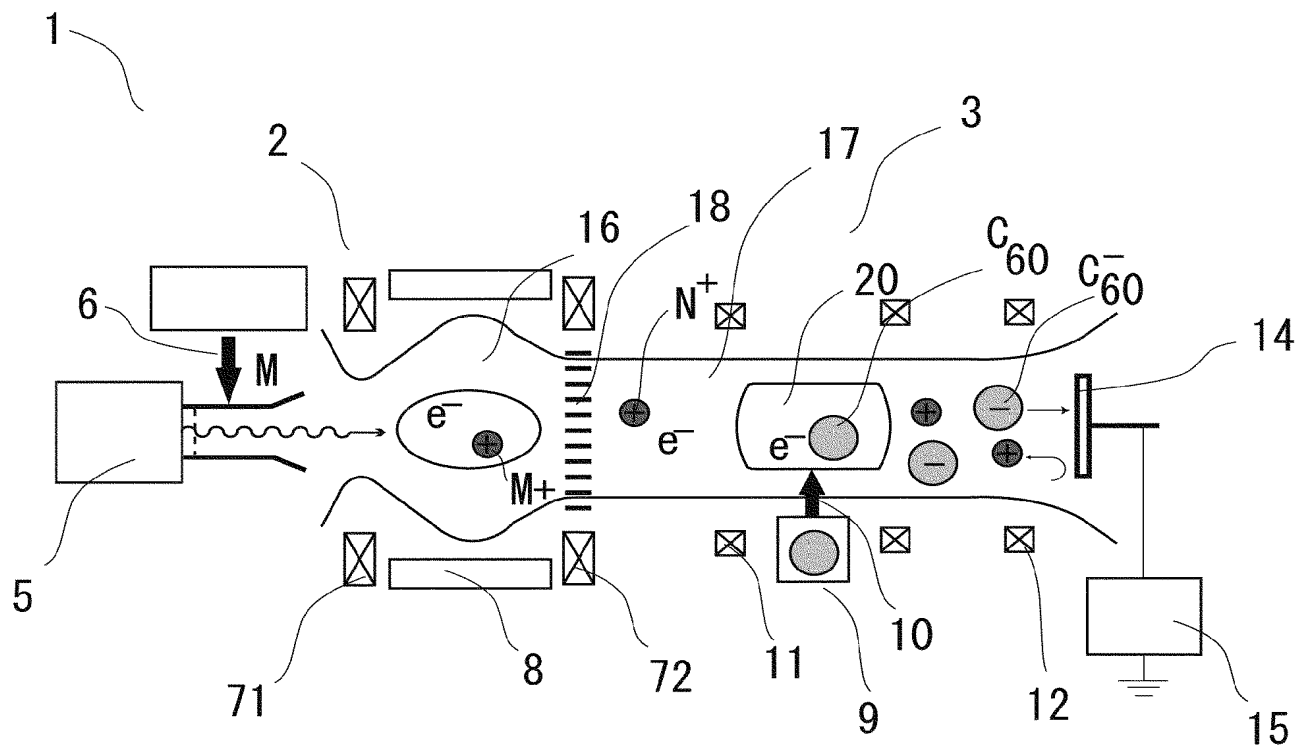
- [1] 誘導対象原子Mを含むガスから一価の正イオン $M^+$ を生成するための高電子温度プラズマ生成手段と、前記高電子温度プラズマ生成手段の下流に設けられて、プラズマ中の電子エネルギーを制御するための電子エネルギー制御手段と、 $M^+$ 及び電子を含むプラズマ中にフラーレンを導入しフラーレンイオンを生成するフラーレン導入手段と、前記プラズマにおけるフラーレンイオンと $M^+$ との反応により生成した誘導フラーレンを堆積する堆積基板とを備えた誘導フラーレンの製造装置。
- [2] 誘導対象原子Mを含むガスから一価の正イオン $M^+$ を生成するための高電子温度プラズマ生成手段と、フラーレンを導入するフラーレン導入手段と、 $M^+$ を含むプラズマを照射し、同時に前記フラーレン導入手段からフラーレンを噴射することにより、 $M^+$ とフラーレンの反応により誘導フラーレンを生成、堆積する堆積基板とを備えた誘導フラーレンの製造装置。
- [3] 前記高電子温度プラズマ生成手段の下流に設けられて、プラズマ中の電子エネルギーを制御するための電子エネルギー制御手段を備えた請求項2記載の誘導フラーレンの製造装置。
- [4] 前記高電子温度プラズマ生成手段が、前記ガスの導入手段と、前記ガスを励起し前記正イオンを生成するマイクロ波発信器と、生成された正イオンの分散を抑制するためのミラー磁場を形成する一対のコイルと、該一対のコイル間に配置された4位相制御ヘリカルアンテナとを備えていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の誘導フラーレンの製造装置。
- [5] 前記高電子温度プラズマ生成手段における電子エネルギーが15〜50eVであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の誘導フラーレンの製造装置。
- [6] 前記電子エネルギー制御手段が、前記高電子温度プラズマ生成手段の下流側に配置された制御電極であることを特徴とする請求項1又は3乃至5のいずれか1項に記載の誘導フラーレンの製造装置。
- [7] 前記制御された電子エネルギーが1〜10eVであることを特徴とする請求項1又は3乃至6のいずれか1項記載の誘導フラーレンの製造装置。
- [8] 請求項1乃至7のいずれか1項記載の誘導フラーレンの製造装置による誘導フラー



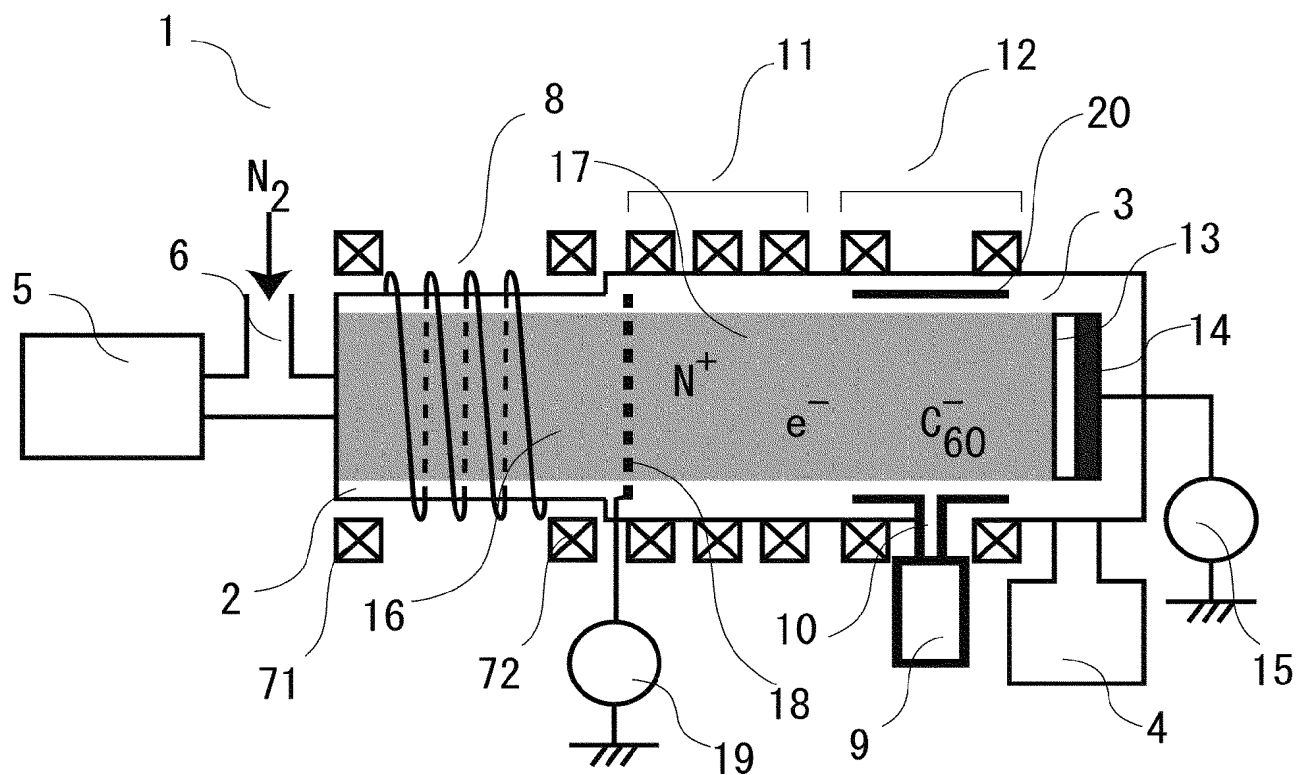
レンの製造方法。

- [9] 前記誘導対象原子が、窒素、水素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、又は、ボロンであることを特徴とする請求項8記載の誘導フラーレンの製造方法。
- [10] 前記誘導フラーレンが、内包フラーレン又はヘテロフラーレンであることを特徴とする請求項8又は9のいずれか1項記載の誘導フラーレンの製造方法。
- [11] 前記誘導フラーレンが、 $N@C_{60}$ 、 $C_{59}N$ 又は $C_{58}BN$ であることを特徴とする請求項8記載の誘導フラーレンの製造方法。

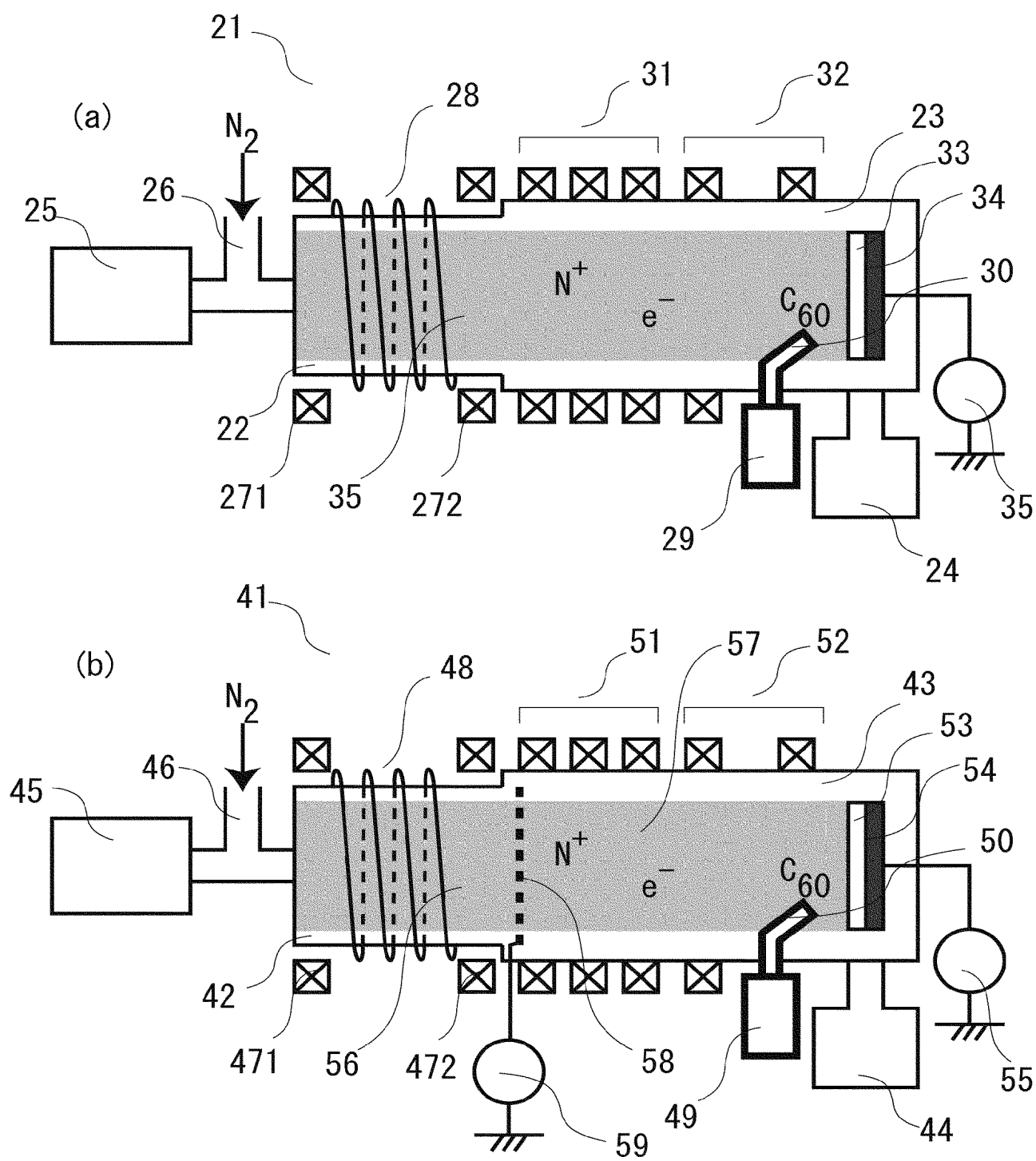
[図1]



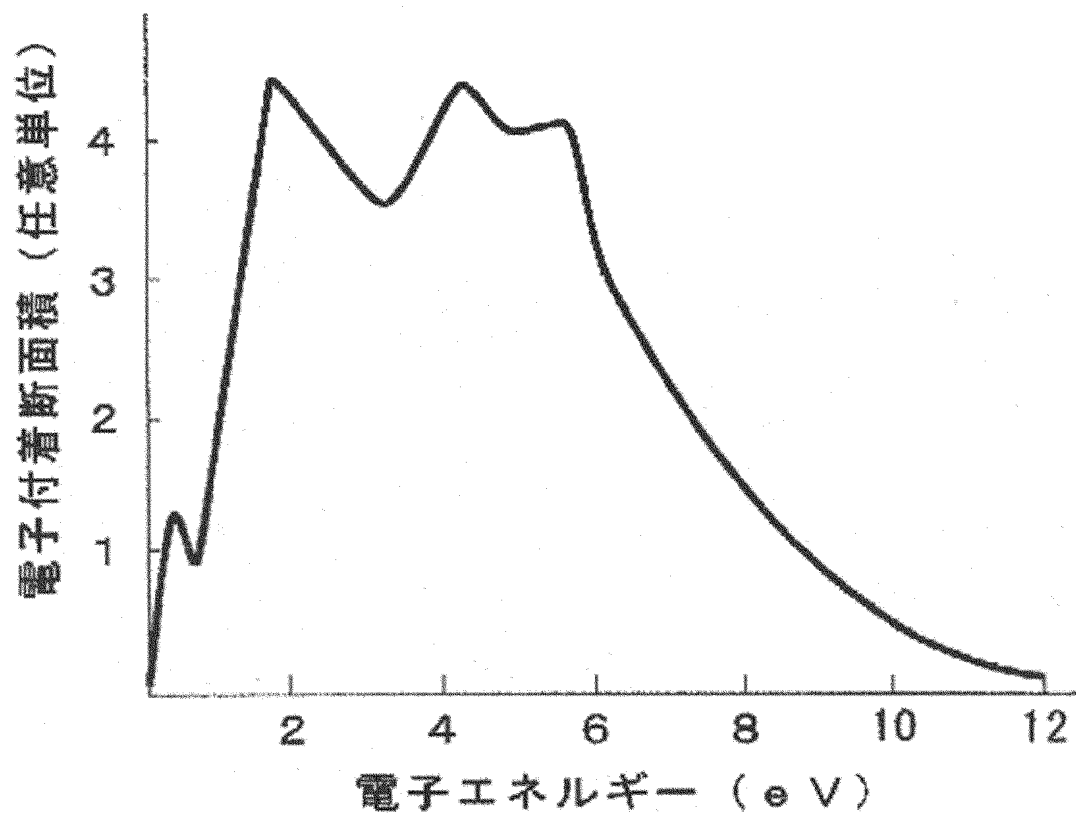
[図2]



[図3]



[図4]

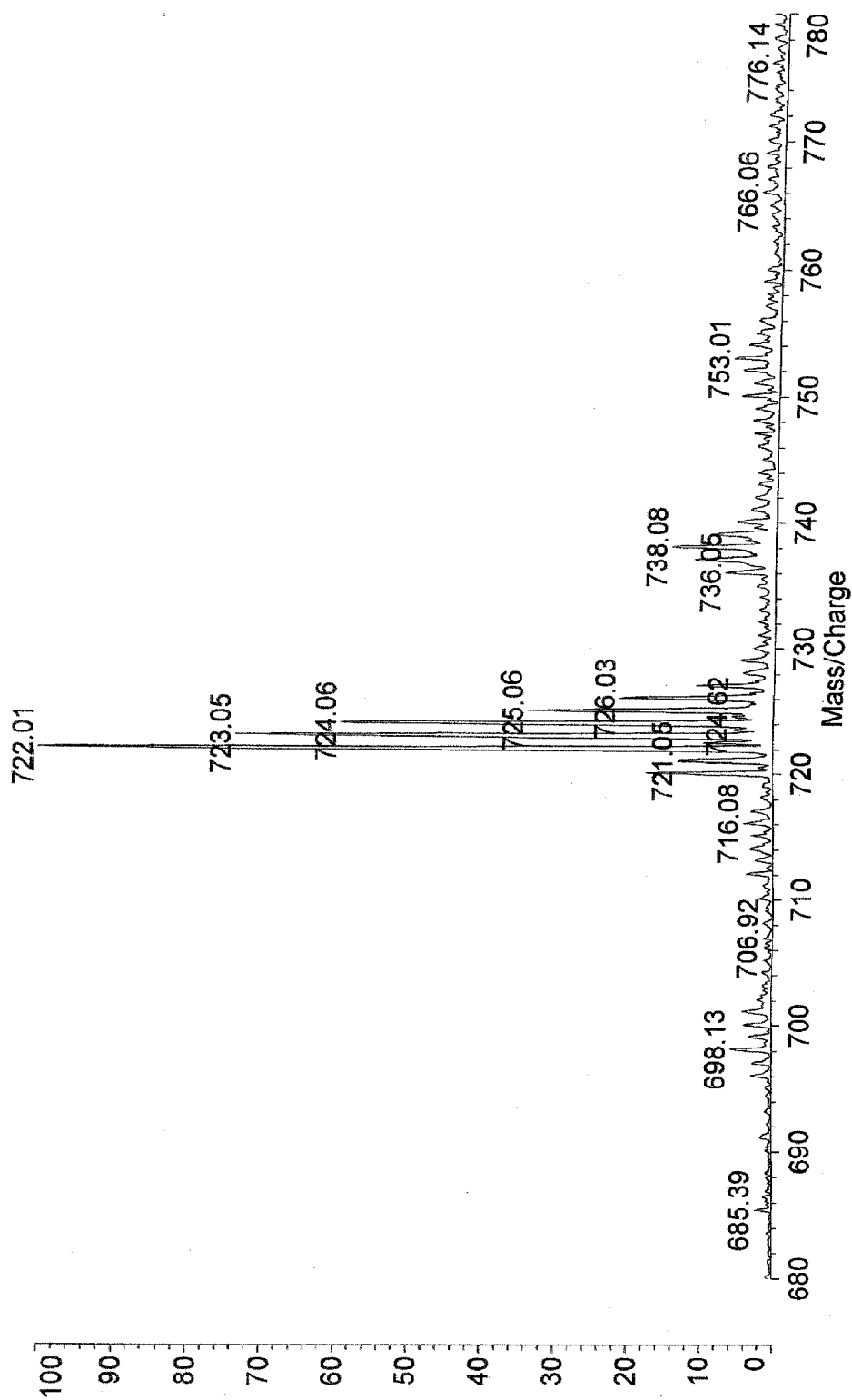


[図5]

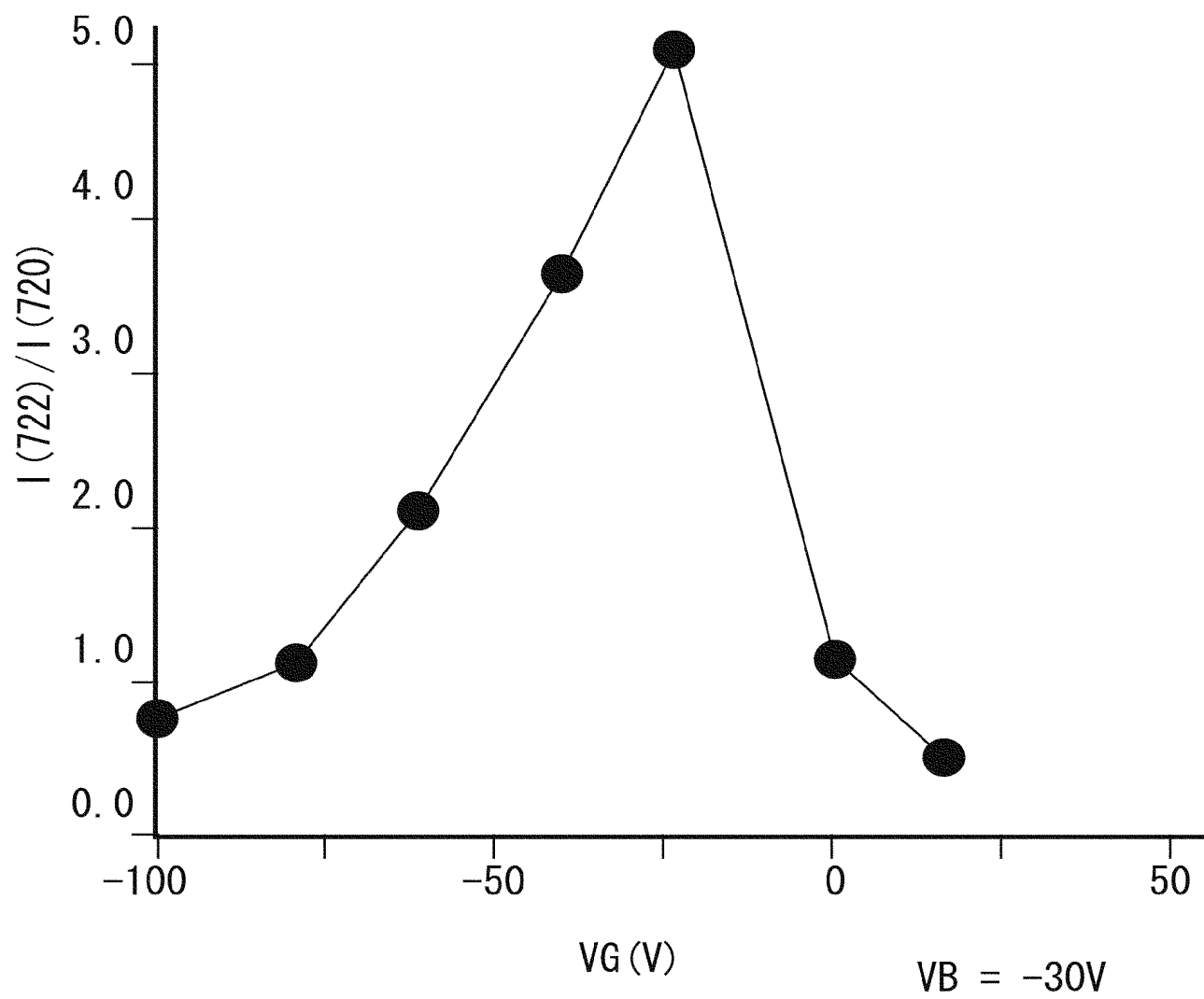
## ECR放電プラズマの仕様一覧（Arガス）

周波数	6.0 GHz 2.45 GHz
気圧	$7 \times 10^{-3}$ Pa
プラズマ密度	$10^{10}$ cm <sup>-3</sup> (0.2 kW)
磁場配置	ミラー磁場 (ミラー比 $R_m = 1.3$ )

[図6]



[図7]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), JSTPLUS (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Rikizo HATAKEYAMA et al., "6. Fullerene Plasma no Seishitsu to Oyo", Journal of plasma and fusion research, 25 August, 1999 (25.08.99), Vol.75, No.8, pages 927 to 933	2, 5, 8-11 1, 3, 4, 6, 7
Y	JP 1-309957 A (Mitsubishi Electric Corp.), 14 December, 1989 (14.12.89), Example 1 (Family: none)	2, 5, 8-11
A	JP 6-290725 A (Hitachi, Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Par. No. [0028]; Fig. 2 (Family: none)	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 February, 2005 (21.02.05)

Date of mailing of the international search report  
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-60211 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; example 1 (Family: none)	9-11
Y	JP 6-166509 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 14 June, 1994 (14.06.94), Claims; examples 5, 6 (Family: none)	9-11
Y	B. PIETZAK et al., properties of endohedral N@C <sub>60</sub> , Carbon, 1998, Vol.36, No.5, 6, pages 613 to 615	9-11
P,X	WO 2004/089822 A1 (Kabushiki Kaisha Iclearu Suta), 21 October, 2004 (21.10.04), Claims; examples 1, 7 (Family: none)	1-3,5-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> C01B31/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> C01B31/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA (STN), JSTPLUS (JOIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	畠山 力三, 外2名, 6. フラーレンプラズマの性質と応用, プラズマ・核融合学会誌, 1999. 08. 25, Vol. 75, No. 8, p. 927-933	2, 5, 8-11 1, 3, 4, 6, 7
Y	JP 1-309957 A(三菱電機株式会社) 1989. 12. 14, 実施例 1 (ファミリーなし)	2, 5, 8-11
A	JP 6-290725 A(株式会社日立製作所) 1994. 10. 18, 段落【0028】, 図 2 (ファミリーなし)	4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
21. 02. 2005	08. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子	4 G 9 4 3 9
	電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-60211 A(独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 02. 26, 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	9-11
Y	JP 6-166509 A(三菱化成株式会社) 1994. 06. 14, 特許請求の範囲, 実施例5, 6 (ファミリーなし)	9-11
Y	B. PIETZAK, et al, properties of endohedral N@C <sub>60</sub> , Carbon, 1998, vol. 36, no. 5, 6, p. 613-615	9-11
PX	WO 2004/089822 A1(株式会社イデアルスター) 2004. 10. 21, 請求の範囲, 実施例1, 実施例7 (ファミリーなし)	1-3, 5-11